

Partial translation of JP-A-10-24238

(54) CATALYST FOR CATALYTIC REDUCTION REMOVAL OF NITROGEN OXIDES  
AND METHOD FOR CATALYTIC REDUCTION REMOVAL OF NITROGEN OXIDES

5 (43) Date of publication of application: JANUARY 27, 1998

(21) Application number: 8-199734

(22) Date of filing: JULY 10, 1996

(71) Applicant: KOGYOGIJIYUTSUINCHOU and ZAIDANHOJIN SEKIYUSANGYO  
KASSEIKA CENTER

10 (72) Inventor: HISANORI FUJIMOTO, SAKUNOBU KANAI, KAZUHIITO SATO,  
HIDEAKI HAMADA, YOSHIAKI KINDAICHI, HITOSHI INABA and MASAACKI HADA

[Claim 1] A catalyst for catalytic reduction removal of  
15 nitrogen oxides comprising physically mixing to a proton type  
zeolite manganese oxide in the range of 1 to 40% by weight based  
of the weight of catalyst.

[Claim 2] A catalyst according to claim 1, wherein the proton  
type zeolite is a proton type ZSM-5.

20 [Claim 3] A catalyst according to claim 1 or claim 2, wherein  
the manganese oxide has a BET surface area of 5 to 50 m<sup>2</sup>/g.

[0013] The proton type zeolite mainly constructing the present  
catalyst is produced by ion exchanging the zeolite with ammonium  
25 ion, then calcining it in air to change the proton type. If this  
zeolite has a skeletal structure of zeolite, any of zeolite can  
be used in spite of Si/Al ratio. Specifically, proton type ZSM-5,  
proton type Y type zeolite and proton type mordenite are preferable,  
in particular proton type ZSM-5 is most preferable.

[0014] Manganese oxide to be physically mixed to the above proton type zeolite comprises mainly  $Mn_2O_3$ . Preparation methods for manganese oxide are not particularly limited but may include preparation method, thermal decomposition method or other methods for forming  $Mn_2O_3$ . The preparation method is a method for adding a precipitation agent in a manganese solution to form a manganese containing precipitation, and then calcining the precipitate to form  $Mn_2O_3$ . Here, it may use manganese nitrate or manganese acetate or the like as the manganese solution, and it may use sodium carbonate, sodium hydroxide or ammonia or the like as the precipitation agent. The thermal decomposition method is a method for thermal-decomposing (calcining) a manganese compound to form  $Mn_2O_3$ . Here, it may use manganese carbonate, manganese acetate, manganese nitrate or the like as the manganese compound. The  $Mn_2O_3$  produced by the precipitation method in which manganese nitrate is used as the manganese solution and sodium carbonate is used as the precipitation agent is preferable for producing a catalyst having the most improved activity.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-24238

(43) 公開日 平成10年(1998)1月27日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 29/076			B01J 29/076	A
B01D 53/86	ZAB		29/48	A
53/94			B01D 53/36	ZAB
B01J 29/48			102	C
			102	H
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全13頁)				

(21) 出願番号 特願平8-199734

(22) 出願日 平成8年(1996)7月10日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外2名)

(71) 出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター

東京都港区虎ノ門四丁目3番9号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

(72) 発明者 藤本 尚則

茨城県北相馬郡守谷町松前台1-30-5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物接触還元除去触媒及び窒素酸化物接触還元除去方法

(57) 【要約】

【課題】 過剰の酸素が存在する全体として酸化条件下の雰囲気、しかも水分が存在する雰囲気であっても、排ガス中の窒素酸化物を、少量添加したあるいは排ガス中に存在する炭化水素類の存在下で、幅広い温度領域において、効率よく還元除去する触媒及びその方法を提供する。

【解決手段】 触媒は、プロトン型ゼオライトに、触媒重量に対して1~40質量%の酸化マンガンを物理混合により含有してなる。プロトン型ゼオライトはプロトン型ZSM-5が、酸化マンガンはBET表面積5~50 m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。方法は、過剰の酸素及び水分が存在する酸化雰囲気中で、炭化水素類を還元剤として、排ガスを上記の触媒に接触させ、窒素酸化物を還元する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン型ゼオライトに、触媒重量に対して1～40質量%の酸化マンガンを物理混合により含有してなる窒素酸化物接触還元除去触媒。

【請求項2】 プロトン型ゼオライトが、プロトン型ZSM-5であることを特徴とする請求項1記載の窒素酸化物接触還元除去触媒。

【請求項3】 酸化マンガンが、BET表面積5～50 m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする請求項1～2記載の窒素酸化物接触還元除去触媒。

【請求項4】 過剰の酸素及び水分が存在する酸化雰囲気中で、還元剤として炭化水素類、触媒として請求項1～3記載の窒素酸化物接触還元除去触媒を使用することを特徴とする窒素酸化物接触還元除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、過剰の酸素が存在する全体として酸化条件下の雰囲気中、しかも水分（水蒸気）が存在する雰囲気中であっても、排ガス中の窒素酸化物を、少量添加したあるいは排ガス中に存在する炭化水素類の存在下で、効率よく還元除去する触媒及びその方法に関する。

【0002】

【技術背景】種々の内燃機関や燃焼器より排出される窒素酸化物（以下、「NOx」と記すこともある）は、人体に悪影響を及ぼすのみならず、光化学スモッグや酸性雨の発生原因ともなり得るため、環境対策上その低減が急務となっている。

【0003】従来、このNOxを除去する方法として、触媒を用いて排ガス中のNOxを低減する方法がいくつか実用化されている。例えば、（イ）ガソリン自動車における三元触媒法や、（ロ）ボイラー等の大型設備排出源からの排ガスについてのアンモニアによる選択的接触還元法があり、また（ハ）酸化条件下の雰囲気において炭化水素類を還元剤としてNOxを9還元する方法で、銅等の金属を含むアルミナ等の金属酸化物、あるいは種々の金属を担持させたゼオライトが触媒として用いられる（特開昭63-100929号、特開昭63-283727号等）。

【0004】（イ）の方法は、ガソリン自動車の燃焼排ガス中に含まれる炭化水素成分と一酸化炭素を白金族を含有する触媒により水と二酸化炭素とし、同時にNOxを還元して窒素とするものである。しかし、この方法では、NOx中に含まれる酸素量を含め、炭化水素成分及び一酸化炭素が酸化されるのに必要とする酸素量が化学量論的に等しくなるように酸素濃度を調節する必要がある、ディーゼルエンジンやリーンバーンエンジンのように排ガス中に多量の酸素を含む雰囲気下では、原理的に適用不可能であると言う問題がある。最近、特定の炭化水素類の存在下での上記触媒のNOx低減効果が報告さ

れるようになったが、その浄化率は未だ低く、還元生成物に関しても課題解決には至っていない。

【0005】（ロ）の方法では、有毒で、かつ多くの場合高圧ガスとして用いなければならないアンモニアを用いるため、取り扱いが容易でなく、しかも設備が巨大化し、小型の排ガス発生源、特に移動性発生源に適用することは技術的に困難である上、経済性も良くないと言う問題がある。

【0006】（ハ）の方法は、酸化雰囲気においてもNOxを除去できる新しい方法として注目されている。しかし、水蒸気により触媒の活性点が覆われ、NOx除去活性の低下をもたらすため、これまで提案されている銅等を担持したゼオライト、アルミナ等の触媒は、ディーゼルエンジンやリーンバーンエンジンからの排ガスに含まれるNOxを除去するには適さない。活性金属として貴金属を使用した場合は、触媒が高価となるため、多量の貴金属を使用する触媒は、実用性がない。

【0007】以上の外にも、（ニ）酸化マンガンを物理混合したCeイオン交換ZSM-5が、非常に高活性を示すことが報告されている。しかし、この触媒の評価は、水蒸気不存在下でのみの評価であり、水蒸気の存在下では、活性が低くなる。

【0008】また、最近、（ホ）酸化マンガンを物理混合したSnイオン交換ZSM-5が、水蒸気存在下で高活性を示すことが発表されている。しかし、Snという特殊な金属を使用しているため、触媒調製の容易さを欠くのみならず、触媒の安定性も高くないことが予想される。

【0009】さらに、（ヘ）特公平7-106300号公報において、水素化したゼオライト触媒、又はこれに金属酸化物を担持した触媒が、有機化合物の存在下で、酸素及び水分を含有する燃焼排ガス中のNOxを除去することを紹介している。しかし、この触媒が高い活性を示すのは、SV=2500 hr<sup>-1</sup> というマイルドな条件下の、反応温度400℃の場合に過ぎない。自動車排ガスのように、ガス温度が頻繁かつ多様に変化する排ガス中のNOx除去に使用するには、幅広い温度範囲で高活性を示す触媒である必要がある。

【0010】以上のような実情下において、過剰の酸素と多量の水蒸気が存在する雰囲気においても、幅広い温度範囲で高い還元性能を示し、かつ安価に製造できるNOx還元除去触媒の開発が望まれている。

【0011】

【発明の目的】本発明は、上記の要請に応えるためなされたもので、酸化雰囲気中、しかも水蒸気存在下においても、ガソリン機関はもちろんのこと、ディーゼル機関の排ガスをはじめ、種々の設備から発生する排ガス中の窒素酸化物を、効率よく還元除去することができるのみならず、前記した従来の触媒に存在する種々の問題のない触媒と、この触媒を使用して特定条件下の排ガス中の

NO<sub>x</sub>を、幅広い温度領域において高効率で還元除去する方法とを提供することを目的とする。

#### 【0012】

【発明の概要】本発明の触媒は、プロトン型ゼオライトと酸化マンガンを物理混合した触媒であり、触媒重量に対して酸化マンガンを1～40質量%含有することを特徴とし、その好ましい実施態様（すなわち本発明のNO<sub>x</sub>除去方法）は、過剰の酸素が存在する酸化雰囲気、しかも過剰の水蒸気が存在している雰囲気中で使用され、炭化水素類を還元剤とするものである。

【0013】本発明の触媒の構成主成分であるプロトン型ゼオライトは、ゼオライトをアンモニウムイオンでイオン交換したものを、空気中で焼成してプロトン型としたものである。このゼオライトは、Si/Al比に拘らず、ゼオライトの骨格構造を有するものであれば、どのようなものでも使用することができる。具体的には、プロトン型ZSM-5、プロトン型Y型ゼオライト、プロトン型モルデナイト等が好ましく使用できるが、特にプロトン型ZSM-5が好ましい。

【0014】上記のプロトン型ゼオライトに物理混合される酸化マンガンは、主に、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である。酸化マンガンの調製法は、沈殿法、熱分解法、その他、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成する方法であれば、どのような方法であってもよい。沈殿法は、マンガンを溶液に沈殿剤を添加して生じさせたマンガンを含有沈殿物を焼成することによりMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成する方法であって、マンガンを溶液としては硝酸マンガンを、沈殿剤としては炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムあるいはアンモニア等が使用できる。また、熱分解法は、マンガンを化合物を熱分解（焼成）してMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成する方法であって、マンガンを化合物としては、炭酸マンガンを、酢酸マンガンを、硝酸マンガンを、沈殿剤として炭酸ナトリウムをそれぞれ用いた沈殿法で得られるMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、最も顕著な活性向上を示す触媒を得る上で好ましい。

【0015】上記の焼成は、空気焼成により行われ、このときの温度は、約300～800℃、好ましくは約400～600℃であり、時間は、約1～10時間、好ましくは約2～6時間である。焼成温度が低すぎたり、焼成時間が短すぎると、上記のマンガンを含有化合物の酸化が十分に進行せず、逆に、焼成が高温、長時間に及ぶと、酸化マンガンの凝集やシンタリングが起き、活性が低下してしまう。

【0016】本発明の触媒における酸化マンガンの含有量は、触媒重量に対して1～40質量%であり、好ましくは2～30質量%である。前述したように、水蒸気が存在すると、一般には、触媒の活性は著しく低下するが、酸化マンガンを含有させると、水蒸気が存在しても、活性低下はほとんど見られず、逆に、水蒸気が存在することにより、一部の触媒では高効率でNO<sub>x</sub>還元

できる温度領域（ウィンドウ）の幅が広がる。酸化マンガンの含有量が1質量%未満では、この効果が発現しないか、発現したとしても小さ過ぎて実用性がなく、40質量%を超えると、却って水蒸気存在下での活性が低下してしまう。

【0017】ただし、上記の効果を効果的に発現させるには、酸化マンガンのBET表面積が、5～50m<sup>2</sup>/g、好ましくは9～30m<sup>2</sup>/gであることが適している。

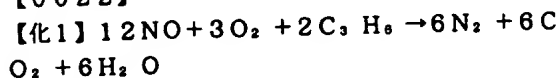
【0018】また、酸化マンガンをプロトン型ゼオライトに含有させる際に、物理混合法を採用する場合には、酸化マンガンを含有による上記効果が顕著に発現し、イオン交換法や含浸法を採用する場合は、酸化マンガンを含有による上記の効果を発現させることが極めて困難となる。

【0019】上記の物理混合とは、焼成後の酸化マンガンを焼成後のプロトン型ゼオライトの2種類の粉末を物理的に混合することを言い、具体的方法としては、酸化マンガンをプロトン型ゼオライトの粉末を均一になるまで振り混ぜる方法、乳鉢ですりつぶして混合する方法等が挙げられる。なお、より均一に混合させるために、物理混合を行う前に、焼成後の酸化マンガンを、焼成後のプロトン型ゼオライトのそれぞれを乳鉢ですりつぶしておいてもよい。2種類の粉末はいずれも焼成後に混合し、その後焼成は行わないため、各々の粉末間の化学的作用は考えられず、物理混合後の状態は単純に混じり合っている状態と考えられる。

【0020】本発明の触媒は、その形状や構造は、何ら制限されるものではなく、プロトン型ゼオライトと酸化マンガンを物理混合したままの粉末状や顆粒状のままでもよいし、ペレット状、ハニカム構造物等に成形したものであってもよい。成形触媒とするときは、一般に、無機酸化物の成形に用いられる粘結剤乃至バインダー、例えばシリカゾルやポリビニルアルコール等を用いることができ、また必要に応じて、潤滑剤として、黒鉛、ワックス、脂肪酸塩、カーボンワックス等を用いることもできる。

【0021】本発明の触媒による基本的なNO<sub>x</sub>還元除去反応は、NO<sub>x</sub>として一酸化窒素（NO）、炭化水素類としてプロピレンをそれぞれ例に採れば、例えば1に示す反応式によるものと推測される。

#### 【0022】



【0023】すなわち、NOをN<sub>2</sub>にまで還元させるには、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>がCO<sub>2</sub>（場合によってはCO）とH<sub>2</sub>Oにまで酸化されることが必要であり、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の酸化が進行しなければ、NOのN<sub>2</sub>への還元も進行しない。

【0024】なお、本発明の触媒によるNOの還元除去反応において、水蒸気共存下では、還元生成物の殆どは

N<sub>2</sub>であり、極く僅かにN<sub>2</sub>Oの生成が認められるだけである。

【0025】本発明において、処理対象となるNO<sub>x</sub>含有ガスとしては、ディーゼル自動車や定置式ディーゼル機関等のディーゼル排ガス、ガソリン自動車等のガソリン機関排ガスをはじめ、硝酸製造設備、各種燃焼設備等の排ガスを挙げることができる。

【0026】これら排ガス中のNO<sub>x</sub>を本発明の方法により除去するには、上記した本発明の触媒に、過剰の酸素と水分を含む酸化雰囲気中、炭化水素類の存在下で、排ガスを接触させることにより行う。

【0027】ここで、酸化雰囲気とは、排ガス中に含まれる一酸化炭素、水素及び炭化水素類と、本発明において必要に応じて添加される炭化水素類とからなる還元剤を、完全に酸化して二酸化炭素と水に変換するのに必要な酸素量よりも過剰な酸素が含まれている雰囲気と言う。したがって、例えば、自動車等の内燃機関から排出される排ガスの場合には、空燃比が大きい状態（リーン領域）の雰囲気である。

【0028】また、本発明において、水分が存在する雰囲気とは、5～20%程度の水分を含む雰囲気を指し、種々の内燃機関や燃焼器からの排ガスがこれに相当する。

【0029】このような過剰の酸素と水分が存在する酸化雰囲気においては、本発明の触媒は、炭化水素類と酸素との反応よりも、炭化水素類とNO<sub>x</sub>との反応を優先的に促進させて、NO<sub>x</sub>を還元分解し、しかも水分存在下での酸化雰囲気に比して、高いNO<sub>x</sub>還元分解効率を示す温度領域を拡大させる。

【0030】なお、この水分存在下での本発明の触媒の特性は、酸化雰囲気中で良好に発現するが、還元雰囲気では発現しないので、酸化雰囲気中にて反応を行わせることが重要である。

【0031】存在させる炭化水素類、すなわちNO<sub>x</sub>を還元除去する還元剤としては、排ガス中に残存する炭化水素や燃料等の不完全燃焼生成物であるパティキュレート等でもよいが、これらが上記反応を促進させるのに必要な量よりも不足している場合には、外部より炭化水素類を添加する必要がある。

【0032】存在させる炭化水素類の量は、特に制限されず、例えば、要求されるNO<sub>x</sub>除去率が低い場合には、NO<sub>x</sub>の還元除去に必要な理論量より少なくてもよい場合がある。ただし、必要な理論量より過剰な方が還元反応がより良好に進むので、一般的には過剰に添加するのが好ましい。通常は、炭化水素類の量は、NO<sub>x</sub>の還元除去に必要な理論量の約2.0～20.0%過剰、好ましくは約30～1500%過剰に存在させることが望ましい。

【0033】ここで、必要な炭化水素類の理論量とは、反応系内に酸素が存在するので、本発明では、二酸化窒

素(NO<sub>2</sub>)を還元除去するのに必要な炭化水素類と定義するものであり、例えば、炭化水素としてプロピレンを用い、1000ppmの一酸化窒素(NO)を酸素存在下で還元分解する際のプロピレンの理論量は220ppmである。一般的には、排ガスのNO<sub>x</sub>量にもよるが、存在させる炭化水素類の量は、メタン換算で約50～10000ppm程度である。

【0034】ここで、メタン換算とは、炭素数2以上の炭化水素について、その量(ppm)にその炭素数を乗じた値を言う。したがって、プロピレン250ppmは、メタン換算にて750ppmである。

【0035】本発明の触媒によってNO<sub>x</sub>を還元させる際に使用する還元剤としては、可燃性の有機化合物等の含炭素物質であればどのような物質も有効であるが、実用性から、窒素、硫黄、ハロゲン等の化合物は、価格、二次的な有害物質の発生、あるいは触媒毒となり得る等の問題が多く、また、カーボンブラック、石炭等の固体物質は、触媒層への供給、触媒との接触等の点から一般に好ましくなく、炭化水素類が適している。そして、触媒層への供給の点からは気体状または液体状のものが、また、反応の点からは反応温度で気化するものが好ましい。

【0036】本発明における炭化水素類の具体例としては、常温、常圧で気体状のものとしてメタン、エタン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン等の炭化水素ガスが、液体状のものとしてペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、オクテン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の単一炭化水素や、ガソリン、灯油、軽油、重油等の鉱油系炭化水素が例示される。これらの炭化水素類は、一種のみを使用してもよいが、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0037】なお、排ガス中に存在する燃料等の未燃焼ないし不完全燃焼生成物、すなわち炭化水素類やパティキュレート類等も還元剤として有効であり、これらも本発明における炭化水素類に含まれる。このことから、本発明の触媒は、排ガス中の炭化水素類やパティキュレート等の減少・除去触媒としての機能をも有しているといえることができる。

【0038】本発明におけるNO<sub>x</sub>還元除去反応は、本発明の触媒を配置した反応器内に、水分が存在する酸化雰囲気中で、炭化水素類を存在させて、NO<sub>x</sub>含有排ガスを通過させることにより行う。このときの反応温度は、酸化マンガンの含有量やBET表面積、あるいは炭化水素類の種類により異なり、一概には決められないが、排ガスの温度に近い温度が、排ガスの加熱設備等を必要としないので好ましく、一般には約200～600℃で、好ましくは約250～500℃の範囲が適している。

【0039】反応圧力は、特に制限されず、加圧下でも減圧下でも反応は進むが、通常の排気圧で排ガスを触媒

層へ導入して、反応を進行させるのが便利である。空間速度は、触媒の種類、他の反応条件、必要なNO<sub>x</sub>除去率等で決まり、特に制限はないが、概して、約500~200000hr<sup>-1</sup>、好ましくは約1000~100000hr<sup>-1</sup>の範囲が適している。

【0040】なお、本発明において、内燃機関からの排ガスを処理する場合は、本発明の触媒は、排気マニホールドの下流に配置するのが好ましい。

【0041】また、本発明において排ガスを処理した場合、処理条件によっては、未燃焼の炭化水素類や一酸化炭素のような公害の原因となる不完全燃焼生成物が処理ガス中に排出される場合がある。このような場合の対策として、本発明の触媒（以下、「還元触媒」と記す）で処理したガスを酸化触媒に接触させる方法を採用することができる。

【0042】使用することができる酸化触媒としては、一般に上記の不完全燃焼生成物を完全燃焼させる触媒であればどのような触媒でもよいが、活性アルミナ、シリカ、ジルコニア等の担体に、白金、パラジウム、ルテニウム等の貴金属、ランタン、セリウム、銅、鉄、モリブデン等の卑金属酸化物、あるいは三酸化コバルトランタン、三酸化鉄ランタン、三酸化コバルトストロンチウム等のペロブスカイト型結晶構造物等の触媒成分を、単独または2種以上を組み合わせて担持させたものが挙げられる。これらの触媒成分の担持量は、貴金属では担体に対して約0.01~5wt%程度であり、卑金属酸化物では約5~70wt%程度である。勿論、特に卑金属酸化物等では、担体に担持しないで使用することもできる。

【0043】酸化触媒の形状、成形等の目的で添加する30 添加物については、還元触媒の場合のそれと同様であり、種々のものを使用することができる。

【0044】上記の還元触媒と酸化触媒の使用比率や、酸化触媒に担持させる触媒成分等は、要求性能に応じて適宜選択可能である。また、特に酸化除去する物質が一酸化炭素のような炭化水素の中間生成物である場合には、還元触媒と酸化触媒とを混合して使用することも可能であるが、一般には、還元触媒を排気上流側に、酸化触媒を排気下流側に配置する。

【0045】上記の一般的な使用方法をより具体的に説明するならば、還元触媒を配置した反応器を排ガス導入部（前段）に、酸化触媒を配置した反応器を排ガス排出部（後段）に配置する方法や、一つの反応器に夫々の触媒を要求性能に応じた比率で配置する方法等がある。また、還元触媒（A）と酸化触媒（B）の比率は、一般には、(A)/(B)で表して約0.5~9.5/9.5~0.5の範囲で用いられる。

【0046】酸化触媒の使用温度は、還元触媒の使用温度と同じでなくてもよいが、一般には、前述の還元触媒の使用温度の範囲内で使用できるものを選択するのが、50

加熱冷却設備を特に必要とせず好ましい。

【0047】

【実施例】

【触媒の調製】

(a) プロトン型ZSM-5 (H-ZSM-5) の調製：水1200gにケイ酸ナトリウム957gを溶解させた水溶液中に、水1600gに硫酸アルミニウム41gと、濃硫酸80gと、塩化ナトリウム360gとを溶解させた水溶液を、30分で徐々に攪拌しながら加え、混合した。さらに、臭化テトラプロピルアンモニウム120gを加え、pH10に調整した。この混合液をオートクレーブに仕込み、165℃で16時間攪拌したところ、結晶化した。

【0048】この結晶生成物を分離後、水洗、乾燥して基材となるSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=62.7のペンタシル型であるZSM-5ゼオライトを得た。このペンタシル型ゼオライト20gを、硝酸アンモニウム1mol/lの溶液500mlに投入し、1昼夜攪拌しながら、還流後、遠心分離した。これを純水で5回洗浄し、110℃で終夜乾燥後、500℃で3時間空気焼成してプロトン型ZSM-5ゼオライトを調製した。

【0049】(b) プロトン型モルデナイト (H-モルデナイト) の調製：硝酸アンモニウム1mol/lの溶液500mlに、市販のナトリウム型モルデナイト (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=20.1) 20gを投入し、1昼夜攪拌しながら、還流後、遠心分離した。これを純水で5回洗浄し、110℃で終夜乾燥後、500℃で3時間空気焼成してプロトン型モルデナイトを調製した。

【0050】(c) プロトン型Y型ゼオライト (H-Yゼオライト) の準備：市販のプロトン型安定化Y型ゼオライト (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=49.7) を用意した。

【0051】(d) 酸化マンガン (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の調製：

1) BET表面積25.4m<sup>2</sup>/gの酸化マンガンの調製：0.4mol/l濃度の硝酸マンガン水溶液150mlをスターラーで攪拌しながら、0.72mol/l濃度の炭酸ナトリウム水溶液100mlをゆっくり滴下し、沈殿物を析出させた。析出した沈殿物から濾過洗浄によりナトリウムイオンを除去した後、100℃で乾燥した。乾燥した沈殿物を空気中で徐々に昇温し、最終的に500℃で4時間焼成して酸化マンガンを得た。この酸化マンガンは、X線回折測定によりMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となっていることを確認した。また、この酸化マンガンのBET表面積を測定したところ、25.4m<sup>2</sup>/gであった。

【0052】2) BET表面積9.9m<sup>2</sup>/gの酸化マンガンの調製：焼成温度を600℃にした以外は、BET表面積25.4m<sup>2</sup>/gのものと同様にして、BET表面積9.9m<sup>2</sup>/gの酸化マンガンを得た。

【0053】3) BET表面積 $5.8\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンの調製: 焼成温度を $700^\circ\text{C}$ にした以外は、BET表面積 $25.4\text{ m}^2/\text{g}$ のものと同様にして、BET表面積 $5.8\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンを得た。

【0054】4) BET表面積 $3.5\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンの調製: 市販の酢酸マンガンを経過ろ過し、最終的に $500^\circ\text{C}$ で4時間焼成して、BET表面積 $3.5\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンを得た。

【0055】上記のように得られたプロトン型ゼオライトと、各種BET表面積の酸化マンガンとを、正確に量り採り、試薬瓶の中で振り混ぜて混合するだけで、本発明の触媒を調製した。

【0056】 $[\text{NO}_x\text{還元除去の評価方法}]$ 以下に示すように、水蒸気を含む場合と、含まない場合との両方について検討を行った。

【0057】(a) 水蒸気を含む場合: 以上のようにして調製した各触媒 $0.2\text{ g}$ を常圧流通式反応装置に充填し、約 $900\text{ ppm}$ の $\text{NO}$ 、約 $9\text{ 体積}\%$ の酸素、約 $900\text{ ppm}$ のプロピレン、及び約 $8\text{ 体積}\%$ の水蒸気を含むヘリウムバランスのガスを、毎分 $66\text{ ml}$ の流速( $W/F=0.19\text{ g}\cdot\text{s}/\text{cc}$ 、 $\text{GHSV}=\text{約}10000\text{ h}^{-1}$ に相当)で流して反応を行った。反応ガスの分析は、ガスクロマトグラフを用いて行った。 $\text{NO}$ の還元除去率は、 $\text{N}_2$ の収率から求めた。結果を表に示した。

【0058】表中の各項目の内容は以下の通り。  
 $\text{NO}$ 転化率: 反応ガス中の $\text{NO}$ がどの程度還元されたかの割合。

$\text{N}_2$  収率: 還元された $\text{NO}$ のうち $\text{N}_2$ になったもの。

$\text{N}_2\text{O}$  収率: 還元された $\text{NO}$ のうち $\text{N}_2\text{O}$ になったもの。

ここで、 $\text{NO}$ 転化率 $=\text{N}_2$  収率 $+\text{N}_2\text{O}$  収率となる。また、 $\text{N}_2$  選択率 $=\text{N}_2$  収率 $/\text{NO}$ 転化率 $\times 100$ である。

【0059】(b) 水蒸気を含む場合: 水蒸気が無い分ヘリウム流量を増加させた以外は、水蒸気を含む場合と同様にして反応を行った。

#### 【0060】実施例1

プロトン型ZSM-5に、BET表面積 $25.4\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンに触媒重量に対して $5\text{ wt}\%$ 物理混合して得た触媒についての $\text{NO}_x$ 除去評価結果を表1に示した。

#### 【0061】実施例2

プロトン型ZSM-5に、BET表面積 $9.9\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンに触媒重量に対して $5\text{ wt}\%$ 物理混合して得た触媒についての $\text{NO}_x$ 除去評価結果を表2に示した。

#### 【0062】実施例3

プロトン型ZSM-5に、BET表面積 $5.8\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンに触媒重量に対して $5\text{ wt}\%$ 物理混合して得た触媒についての $\text{NO}_x$ 除去評価結果を表3に示した。

た。

#### 【0063】実施例4

プロトン型ZSM-5に、BET表面積 $3.5\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンに触媒重量に対して $5\text{ wt}\%$ 物理混合して得た触媒についての $\text{NO}_x$ 除去評価結果を表4に示した。

#### 【0064】実施例5

プロトン型ZSM-5に、BET表面積 $25.4\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンに触媒重量に対して $20\text{ wt}\%$ 物理混合して得た触媒についての $\text{NO}_x$ 除去評価結果を表5に示した。

#### 【0065】実施例6

プロトン型Y型ゼオライトに、BET表面積 $25.4\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンに触媒重量に対して $5\text{ wt}\%$ 物理混合して得た触媒についての $\text{NO}_x$ 除去評価結果を表6に示した。

#### 【0066】実施例7

プロトン型モルデナイトに、BET表面積 $25.4\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンに触媒重量に対して $5\text{ wt}\%$ 物理混合して得た触媒についての $\text{NO}_x$ 除去評価結果を表7に示した。

#### 【0067】比較例1

酸化マンガンを添加せず、プロトン型ZSM-5のみを触媒として用いた $\text{NO}_x$ 除去評価結果を表8に示した。表8より、水蒸気の有無に関係なく活性が低い、特に水蒸気存在下では低活性となることが判る。

#### 【0068】比較例2

プロトン型ZSM-5に、BET表面積 $25.4\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンに触媒重量に対して $50\text{ wt}\%$ 物理混合して得た触媒についての $\text{NO}_x$ 除去評価結果を表9に示した。表9より、水蒸気が存在しない場合は非常に高活性であるが、水蒸気が存在すると急激に活性が低下することが判る。

#### 【0069】比較例3

ナトリウム型ZSM-5に、BET表面積 $25.4\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンに触媒重量に対して $5\text{ wt}\%$ 物理混合して得た触媒についての $\text{NO}_x$ 除去評価結果を表10に示した。表10より、水蒸気不存在下では非常に高活性であるが、水蒸気存在下では急激に活性が低下し、活性が殆どなくなることが判る。

#### 【0070】比較例4

$\text{SiO}_2$ に、BET表面積 $25.4\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンに触媒重量に対して $5\text{ wt}\%$ 物理混合して得た触媒についての $\text{NO}_x$ 除去評価結果を表11に示した。表11より、水蒸気の有無に関係なく $\text{NO}_x$ 還元活性を示さないことが判る。

#### 【0071】比較例5

$\text{Al}_2\text{O}_3$ に、BET表面積 $25.4\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガンに触媒重量に対して $5\text{ wt}\%$ 物理混合して得た触媒についての $\text{NO}_x$ 除去評価結果を表12に示した。表



12より、水蒸気が存在しない場合は高活性であるが、水蒸気が存在すると急激に活性が低下し、活性は殆どなくなるが判る。

【0072】比較例6

プロトン型ZSM-5に、酸化マンガンを触媒重量で5wt%含浸法により担持して得た触媒についてのNO<sub>x</sub>

H-ZSM-5+25.4m<sup>2</sup>/gMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5wt%)

H<sub>2</sub>O: 8体積%

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
250	23.6	23.0	0.6	97.5
300	88.5	88.1	0.4	99.5
350	86.9	86.6	0.3	99.7
400	59.8	59.3	0.5	99.2
500	15.1	15.1	0.0	100.0

H<sub>2</sub>O: 無し

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
250	8.5	8.0	0.5	94.1
300	96.2	91.9	4.3	95.5
350	69.6	63.7	5.9	91.5
400	42.3	36.0	6.3	85.1
500	13.0	12.3	0.7	94.6

【0074】

【表2】

H-ZSM-5+9.9m<sup>2</sup>/gMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5wt%)

H<sub>2</sub>O: 8体積%

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
250	8.4	7.9	0.5	94.0
300	15.4	15.1	0.3	98.1
350	86.8	86.6	0.2	99.8
400	62.0	61.3	0.7	98.9
500	16.5	15.9	0.6	98.4

H<sub>2</sub>O: 無し

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
250	5.5	5.1	0.4	92.7
300	92.7	89.8	2.9	96.9
350	73.4	67.9	5.5	92.5
400	47.2	41.2	6.0	87.3
500	12.5	12.5	0.0	100.0

【0075】

【表3】

除去評価結果を表13に示した。表13より、物理混合の場合に比して、全体的にNO<sub>x</sub>還元活性が低いことが判る。

【0073】

【表1】

H-ZSM-5+5.8m<sup>2</sup>/gMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5wt%)H<sub>2</sub>O: 8体積%

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
250	9.5	9.0	0.5	94.7
300	12.9	12.6	0.3	97.7
350	76.2	76.0	0.2	99.7
400	60.4	60.2	0.2	99.7
500	20.7	19.8	0.9	95.7

H<sub>2</sub>O: 無し

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
250	0.4	0.0	0.4	0.0
300	83.7	81.1	2.6	96.9
350	73.4	69.2	4.2	94.3
400	51.9	47.8	4.1	92.1
500	22.4	21.5	0.9	96.0

【0076】

【表4】

H-ZSM-5+3.5m<sup>2</sup>/gMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5wt%)H<sub>2</sub>O: 8体積%

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
300	16.1	15.8	0.3	98.1
350	47.3	47.0	0.3	99.4
400	51.4	51.1	0.3	99.4
500	20.6	19.3	1.3	93.7

H<sub>2</sub>O: 無し温度℃ NO転化率% N<sub>2</sub>収率% N<sub>2</sub>O収率% N<sub>2</sub>選択率%

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
300	11.4	10.9	0.5	95.6
350	56.9	54.1	2.8	95.1
400	44.2	41.8	2.4	94.6
500	28.3	27.7	0.6	97.9

【0077】

40 【表5】

15

H-ZSM-5+25.4m<sup>2</sup>/gMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20wt%)H<sub>2</sub>O: 8体積%

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
200	6.6	5.8	0.8	87.9
250	53.5	52.7	0.8	98.5
300	83.1	82.6	0.5	99.4
350	58.0	57.0	1.0	98.3
400	31.0	30.0	1.0	96.8
500	4.5	4.3	0.2	95.6

H<sub>2</sub>O: 無し

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
200	22.0	20.7	1.3	94.1
250	99.0	95.6	3.4	96.6
300	79.3	72.8	6.5	91.8
350	44.3	36.6	7.7	82.6
400	20.1	14.9	5.2	74.1
500	4.8	4.4	0.4	91.7

【0078】

【表6】

H-Yゼオライト+25.4m<sup>2</sup>/gMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5wt%)H<sub>2</sub>O: 8体積%

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
250	25.2	24.6	0.6	97.6
300	54.7	54.1	0.6	98.9
350	53.0	52.4	0.6	98.9
400	30.0	29.5	0.5	98.3
500	6.4	6.2	0.2	96.9

H<sub>2</sub>O: 無し

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
250	72.9	70.1	2.8	96.2
300	82.4	75.5	6.9	91.6
350	40.1	34.1	6.0	85.0
400	18.7	14.7	4.0	78.6
500	5.7	4.7	1.0	82.5

【0079】

【表7】

H-モルデナイト+25.4m<sup>2</sup>/gMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5wt%)

H<sub>2</sub>O: 8体積%

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
250	53.4	48.8	4.6	91.4
300	88.5	86.3	2.2	97.5
350	90.5	89.5	1.0	98.9
400	75.2	74.1	1.1	98.5
500	22.8	22.1	0.7	96.9

H<sub>2</sub>O: 無し

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
250	85.7	81.8	3.9	95.4
300	95.3	90.7	4.6	95.2
350	76.6	58.9	17.7	76.9
400	46.9	38.4	8.5	81.9
500	16.5	14.2	2.3	86.1

【0080】

【表8】

H-ZSM-5

H<sub>2</sub>O: 8体積%

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
300	11.9	11.6	0.3	97.5
400	25.9	25.9	0.0	100.0

H<sub>2</sub>O: 無し

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
300	7.7	7.5	0.2	97.4
400	37.7	37.7	0.0	100.0

【0081】

【表9】

19

H-ZSM-5+25.4m<sup>2</sup>/gMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50wt%)H<sub>2</sub>O: 8体積%

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
200	12.9	11.7	1.2	90.7
250	45.1	44.0	1.1	97.6
300	45.3	44.3	1.0	97.8
350	16.7	16.2	0.5	97.0
400	5.3	4.7	0.6	88.7
500	2.5	2.2	0.3	88.0

H<sub>2</sub>O: 無し

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
200	97.3	93.8	3.5	96.4
250	75.8	67.9	7.9	89.6
300	30.6	25.2	5.4	82.4
350	8.3	6.0	2.3	72.3
400	4.1	3.4	0.7	82.9
500	2.9	2.5	0.4	86.2

【0082】

【表10】

Na-ZSM-5+25.4m<sup>2</sup>/gMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5wt%)H<sub>2</sub>O: 8体積%

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
250	8.7	8.5	0.2	97.7
300	14.4	14.2	0.2	98.6
400	7.4	7.2	0.2	97.3
500	4.3	4.0	0.3	93.0

H<sub>2</sub>O: 無し

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
250	77.1	73.1	4.0	94.8
300	52.2	44.0	8.2	84.3
400	6.2	5.2	1.0	83.9
500	4.7	4.4	0.3	93.6

【0083】

【表11】

21

 $\text{SiO}_2 + 25.4 \text{ m}^2 / \text{g Mn}_2\text{O}_3$  (5wt%) $\text{H}_2\text{O}$ : 8体積%

温度℃	NO転化率%	$\text{N}_2$ 収率%	$\text{N}_2\text{O}$ 収率%	$\text{N}_2$ 選択率%
300	0.0	0.0	0.0	—
350	0.0	0.0	0.0	—
400	0.0	0.0	0.0	—
500	0.2	0.0	0.2	0.0

 $\text{H}_2\text{O}$ : 無し

温度℃	NO転化率%	$\text{N}_2$ 収率%	$\text{N}_2\text{O}$ 収率%	$\text{N}_2$ 選択率%
300	0.2	0.0	0.2	0.0
350	0.2	0.2	0.0	100.0
400	0.9	0.9	0.0	100.0
500	3.0	2.4	0.6	80.0

【0084】

【表12】

 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 25.4 \text{ m}^2 / \text{g Mn}_2\text{O}_3$  (5wt%) $\text{H}_2\text{O}$ : 8体積%

温度℃	NO転化率%	$\text{N}_2$ 収率%	$\text{N}_2\text{O}$ 収率%	$\text{N}_2$ 選択率%
250	4.1	3.9	0.2	95.1
300	7.3	7.0	0.3	95.9
350	10.8	10.4	0.4	96.3
400	10.8	10.5	0.3	97.2
500	5.1	4.8	0.3	94.1

 $\text{H}_2\text{O}$ : 無し

温度℃	NO転化率%	$\text{N}_2$ 収率%	$\text{N}_2\text{O}$ 収率%	$\text{N}_2$ 選択率%
250	39.8	36.0	3.8	90.5
300	46.9	40.4	6.5	86.1
350	29.5	22.4	7.1	75.9
400	16.6	12.1	4.5	72.9
500	8.4	6.8	1.6	81.0

【0085】

40 【表13】

23

H-ZSM-5+Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5wt%) 含浸H<sub>2</sub>O: 8体積%

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
260	37.2	36.3	0.9	97.6
300	67.7	67.1	0.6	99.1
350	60.7	60.0	0.7	98.8
400	42.1	41.0	1.1	97.4
500	23.8	23.2	0.6	97.5

H<sub>2</sub>O: 無し

温度℃	NO転化率%	N <sub>2</sub> 収率%	N <sub>2</sub> O収率%	N <sub>2</sub> 選択率%
250	24.1	23.4	0.7	97.1
300	70.1	64.6	5.5	92.2
350	48.5	45.7	2.8	94.2
400	36.0	32.8	3.2	91.1
500	18.6	17.0	1.6	91.4

【0086】表1～13から明らかなように、本発明の触媒によれば、水蒸気が存在する雰囲気においてもNO<sub>x</sub>還元活性低下が小さく、また一部の触媒では水蒸気が存在することにより高効率でNO<sub>x</sub>還元できる温度領域（ウィンドウ）の幅が広がることが判る。また、比較の触媒では、水蒸気が存在することにより、大きく活性が低下することが判る。

【0087】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の触媒においては、水蒸気が存在しても、活性低下はほとんど見られず、逆に、水蒸気が存在することにより一部の触媒で

は高効率でNO<sub>x</sub>還元できる温度領域（ウィンドウ）の幅が広がる効果を奏する。このような特性を有する本発明の触媒は、排ガスの温度に変動のある内燃機関からの水蒸気を含む排ガスの浄化用触媒として非常に意義である。

【0088】また、本発明の触媒は、前述した（ホ）の公知の酸化マンガンを物理混合したSnイオン交換ZSM-5とはほぼ同等の触媒活性を有し、しかもこのSnイオン交換ZSM-5のような活性金属の使用を要せず、触媒コストを低減することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 金井 作信

茨城県岩井市矢作3004-67

(72)発明者 佐藤 一仁

埼玉県幸手市権現堂1134-2

(72)発明者 浜田 秀昭

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 金田一 嘉昭

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 稲葉 仁

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 羽田 政明

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内